

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭 42-26524

公 告 昭 42.12.15

(全24頁)

25 H 09 (26 B 15)
 (25 N 181) (25 N 222.4)
 (26 B 011.3) (24 B 4)
 (26 B 151) (25 D 0)
 (26 B 12) (25 N 18)
 (26 B 14)

揮発性流体発泡剤を含む膨張性熱可塑性重合体粒子

特 願 昭 38-68782
 出 願 日 昭 38.12.21
 優先権主張 1962.12.21 (アメリカ国) 246529
 1963.9.3 (アメリカ国) 306050
 発 明 者 ドナルド・シメス・モアーハウス・ジュニア
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド郡ミッドランド・オッタワ・コート4612
 同 ローランド・ジョセフ・テトレオール
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド郡ミッドランド・アーバリー・ブレース217
 出 願 人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド・イースト・メイン・ストリート929
 代 表 者 カルビン・エイ・キャンパベル
 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

図面の簡単な説明

第1図は本発明による熱可塑性樹脂状粒子を示す；第2図は熱処理後の本発明による粒子を示す；第3図は本発明による粒子の他の一具体例を示す；第4図は加熱後の第3図の粒子の断面を示す；第5図は添加物を含む第3図による粒子の断面を示す；第6図は第1図の膨張した粒子からなる物体の断面を示す；第7図は本発明の粒子を用いる塗膜を有する物成品を示す；第8図は第7図におけるとき塗膜の拡大断面を示す；第9図は膨張した形における第8図の塗膜の拡大断面を示す；第10～17図はそれぞれ写真A～Hを示す。しかして写真Aはn-ヘプタンwt %を含むポリステレンビード、粒子直径230ミクロンである(倍率×150)。写真BはAを110℃に4分間加熱した後で、直径約620ミクロンで多細胞構造を示している(倍率×150)。写真Cは本

発明の実施例1の方法によつて作つた粒子、直径2～10ミクロンの膨張前である(倍率×430)。写真DはCを150℃に3分間加熱した後で直径9～14ミクロンに膨張、発泡剤は1つ1つの粒子内に内包されている(倍率×430)。写真Eはネオペンタン6wt %を用いて実施例1の方法で作つた粒子、直径3～7ミクロンである(倍率×430)。写真FはEを150℃で4分間加熱した後、発泡は認められない(倍率×430)。写真Gは上左のプレートは本実施例1の方によつて作つた粒子(写真C)60wt %と乾燥固体40wt %を含むステレンブタジエン、フマル酸、およびアクリル酸のフィルム形成共重合体の水性懸濁液組成物を1回塗りしたもので、これを140℃に加熱したのが上右のプレートである。下左のプレートはこの代りにA60wt %を含むものを1回塗りしたもので、これを140℃に加熱したのが下右のプレートである。写真HはGと同様でいずれも2回塗りしたものである。

発明の詳細な説明

本発明はプラスチック粒子に関する。さらに、明確に云えば個々に分離した液相をその中に含むプラスチック粒子およびこのような粒子から製造した物に関する。

周知の発泡した熱可塑性生成物を作る従来の方法の主な欠点の一つは、発泡したプラスチック物質の細胞(Cell、本明細書においてはこれを細胞と呼ぶ)の大きさが本質的に比較的に大きいこと、および粒子自体がある応用に対し充分小さい大きさでは商業的に容易に得られないことである。多くの例において、細胞のサイズの小さい単一細胞状ボデー(body)を形成することができ、型のくぼみの微細な変化に合致せることのできる膨張性熱可塑性樹脂状物質を入手できる事が望ましい。さらに、必要に応じて、単一細胞に膨張し得る熱可塑性樹脂状粒子またはビードを利用できる事が有利かつ有益である。また、通常カップ状あるいはつぼ状構造を有する熱可塑性樹脂状粒子を製作する方法が利用できれば有益である。

本発明に従えばこれらの利益は、その中に少なくとも1つの液状揮発性の膨張剤を個々に内包した単一細胞状の熱可塑性樹脂状粒子を提供することによつて達成される。

第1図は、粒子10の断面を示す。粒子10は熱可塑性樹脂状の一般に球状の殻12から構成される。殻12は外球表面14および内球表面15を限界する。球表面15の内部には液状発泡剤17が含まれ、この発泡剤17は内表面15で限界された空どうの大部分を占め、気相空間18を部分的に限界する役を果たす。粒子10は一般に対称的球状形態を有し、内表面15と外表面14は通常同心円的に配置される。

第2図は、熱可塑性樹脂状物質の物体21からなる単細胞状粒子または単細胞20の断面図を示す。物体21は一般的に球状殻状を呈し、外表面23および内表面24を有する。内表面24は空間26を限界する。第2図の粒子20は、壁12のプラスチック流動を与えかつ第1図の球状殻12を第2図の殻21に変形するに適切な圧を与えるほど十分に発泡剤17の少なくとも一部分を蒸発または揮発させるに十分な温度まで加熱することにより形成される。

殻21が冷却すると、熱可塑性樹脂状物質はも早や流動および変形をしないそしてその増大した寸法を保持し、その間発泡剤は凝縮して粒子内の圧を低下する傾向を示す。通常、10のごとき粒子が20のごとき粒子の形態に膨張すると、空間部26内の圧は一般に殻21の外表面23の周囲の大気圧よりも低下し、膨張粒子20の外部の高い圧が壁を通して空間部26中へ拡散する割合は殻21の壁厚により支配される発泡剤はしばしば、粒子の周囲の空気が内部へ拡散すると同時に粒子の外部へ拡散する。一般に膨張粒子は貯蔵中にその発泡剤を外気中に消失する傾向がある。

第3図は、一般的に球状の粒子30が一般的に球状の外表面33および内表面34を限界する殻31から構成される本発明の他の一具体例を示す。内表面34は揮発性発泡剤37および気相空間38を有する空どうまたは空間部36を限界する。空間部36は外表面33と同心円的に配置されていないで、壁の厚い部分39と壁の薄い部分40を有する殻31を形成する。プラスチックの殻31その流入を促進しそして発泡剤を揮発するに充分な温度に加熱する時、粒子30は第4図の粒子45のごとき粒子を形成する。

第4図は、粒子45の断面図である。粒子45は物体部分46を有する一般的に球状の壺状または碗状形態から構成される。物体部分46は外表面47と内表面48を限界する。外表面47と内表面48は空間部50に開口部49を限界する。

第5図は、粒子45に似た粒子55の断面を示す。粒子55は内部空どう57および口58を限界する壁部56を有する。空どう57内には液体59が配置されている。液体59は、粒子55の熱可塑性樹脂状物質と非反応性で、または非溶媒である物質が適当である。

第6図は、粒子63が膨張と同時に隣接粒子に接着して形成された粒子63の物体62の断面を示す。

第7図は、成品または容器70を示す。この容器70は凹所72を限界する外壁部分71から構成される。外壁部分71の周縁には、液状発泡剤76を含む多数の膨張性熱可塑性樹脂状粒子75を含む接着被膜73を施す。(各粒子の大きさは明瞭に示すため実物よりも著しく拡大してある。)

第8図は、その片面に被膜81を有する基体80の縦断面の拡大図である。被膜81は、多数の膨張性粒子10をその中に含む熱可塑性樹脂状結合剤82から構成される。

第9図は、多数の粒子20を互に接着させる結合剤82'からなる被膜81'をその片面に有する基体80の拡大断面図である。第9図の被膜81'は、粒子10が膨張して粒子20を形成する温度に第8図の被膜81を加熱することによつて容易に限られる。

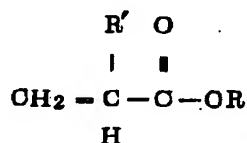
本発明による粒子は広く各種の物質から容易に製造される。本発明による粒子は(1)所望の物理的性質を有する熱可塑性樹脂状物質に重合するのに適当な有機単量体物質、(2)重合体に対し溶剤作用をほとんど示さず、そして重合体に溶解できる以上の量で使用される液状発泡剤、および(3)分散を維持するのに利用される分散液安定化物質からなる水性分散液を作り、次に、この単量体物質を、その中に個々別々の相として液状発泡剤を包み込んだ固体球状の粒子に重合することによつて製造される。

広く各種の有機物質が本発明の実施に有効に使用できる。これらの代表的なものはアルケニル芳香族単量体である。"アルケニル芳香族単量体"とは一般式 $Ar-C=CH_2$ を有する化合物であ

る。ここに Ar は芳香族炭化水素基またはベンゼン系の芳香族ハロ炭化水素基を示す。このようなアルケニル芳香族単量体の例は、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、エチルスチレン、*ar*-ビニルキシレン、*ar*-クロロスチレンまたは *ar*-プロモ

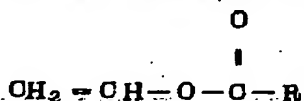
スチレンである。ビニルベンジクロライドおよびp-第三ブチルスチレンのごとき各種のその他のスチレン誘導化合物も使用できる。

また、アクリレート単量体も単独またはアルケニル芳香族単量体と組合せて使用できる。このようなアクリレート型単量体は下記の一般式を有する単量体を包含する：



ここに、Rは水素または炭素原子を約1～12個含むアルキル基であり、R'は水素またはメチルである。使用される代表的なアクリレート物質はメチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびエチルメタクリレートである。

塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体および、塩化ビニル、臭化ビニルおよびこれらに類するハロゲン化ビニル化合物を含むアクリロニトリルは本発明に基づく組成物中に組合せられる。下記の一般式を有するビニルエステルのごときエステルもしばしば有効に使用できる：



ここにRはC₁～C₁₇のアルキル基である。この分類に入る代表的な単量体はビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルステアレート、ビニラウレート、ビニルミリステートおよびビニルプロピオネートである。

ある場合において、そして特定の分散剤を用いた場合には、一部の共重合性酸を重合体物質中に組合わせる事がしばしば有利である。

本発明によつて粒子の幾何学的形状をさらに改良することはしばしば重合体粒子の金属および木材のごとき各種の極性表面に対する接着力を増加させる。

代表的共重合性酸はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸およびビニル安息香酸である。

広く各種の発泡剤がこの重合系中に組合せられる。これらはエタン、エチレン、プロパン、ブ

ロペン、ブテン、イソブテン、ネオペンタン、アセチレン、ヘキサン、ヘプタン、またはこのような分子量少なくとも26および特定発泡剤を用いて飽和した場合樹脂状物質の軟化点以下の沸点を有する脂肪族炭化水素の一種またはそれ以上の混合物を含む脂肪族炭化水素のごとき揮発性流体形成剤である。

その他の適当な流体形成剤は例えばCO₂F₂、CO₂F₂F₂、CO₂F₃、CO₂F₂-CO₂F₂F₂、OF₂-CO₂F₂およびOF₂-CO₂F₂のごときクロロOF₂-OF₂、OF₂-CO₂F₂フルオロカーボンおよびテトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリメチルイソプロピルシランおよびトリメチルロープロピルシランのごときテトラアルキルシランである。このような発泡剤の常圧における沸点は使用する樹脂状物質の軟化点と大体同じかあるいはそれ以下にすべきである。

本発明によつて粒子を製造するための単量体物質の懸濁液は通常メチルセルローズのごとき水溶性ゴム、ゴム寒天、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、コロイド状シリカ、およびコロイド状粘土のごとき懸濁剤を用いて製造する。

通常、重合を開始するためには、できれば油溶性の適当な触媒を単量体系内に混合する。適当な触媒中には過酸化化合物および高エネルギーイオン化用放射線が含まれる。適当な有機過酸化物中には過酸化ベンジル、過酸化ラウリル、第三ブチルパーアセテート、第三ブチルパーベンゾエート、クメンヒドロパーオキシドおよびクメンエチルパーオキシドが含まれる。

本発明による粒子の製造においては、酸素およびこれに類するフリーラジカル連鎖末端物質を系から除く事が望ましい。これは窒素のごとき不活性気で系をフラッシュすることによつて容易に達成される。

一般に、本発明に基づいて重合せんとする水性分散液の製造においては、単量体および発泡剤は油相の主要部分を構成し、約1:1～1:6の油相対水の割合で水と混合する。通常、適当な分散剤を水相内に混合し、単量体、発泡剤および触媒を混合する。その結果生ずる粒子の直径を小さくせんとする場合には、激しく攪拌するのが有利である。

もし極端に小さい粒子が望ましい場合は、粒子の大きさの均一な制御を得るために、ホモセナイ

ザーまたこれに類する装置を使用することが必要である。機械的ホモセナイザーまたはこれに類する装置と組合わせて限定合同法を利用して重合前に分散液を高度剪断条件におくことがしばしば有利である。

重合系にも各種の添加物がある。最初の単量体仕込がその中に溶解した重合体を含む場合は発泡剤の包み込みが得られる。例えば、10~15 wt %のポリスチレンはメチルメタクリレートに容易に溶解し、実施例によつて重合できる。重合体物質中に混合させる事がしばしば望ましい安定剤、潤滑剤およびこれらに類する物質を必要に応じて単量体または発泡剤とともに添加する事ができる。

重合中に各成分を添加する順序は通常重要でないが、反応槽に水と分散剤を添加し、次に発泡剤を単量体に添加し、この単量体混合物に油性触媒を混合し、次いで単量体相を撈拌しながら水相に添加するのが便利である。発泡剤は形成した重合体中におけるその溶解度を越える割合で存在せねばならない。通常これは約20~30 wt %で有利には約20容量%より少なくない。使用単量体に対して所望の溶剤特性を有する適当な発泡剤を油相の容量の約20%より少ない量で使用する時は、分離がしばしば起らない。そして約40ミクロンより小さい直径の粒子は加熱しても膨張しない。

一般に、大部分の応用に対しては、1~50ミクロン好ましくは、2~10ミクロンの極めて小さい直径を有するビードを製造することが望ましい。直径の小さいこのようなビードあるいは粒子は、平滑な均一な生地 of の優れた絶縁性および高度を有する成型成品に容易に成型できる。小粒子は空気のごとき気体中に容易に分散してプラスチックの煙または霧を作る。しかしながら、必要とあれば、適当な懸濁剤を用いてこれより大きな粒子も容易に作られる。所望の大きさの液滴の重合においては、単量体は重合して発泡剤の1つ1つの分離した別個の液相の周囲に第1図の殻12のごとき重合体殻を形成する。この発泡剤は重合が進むに従つて、ビートの単量体-発泡剤混合物から分離する。

一般に、第1図のごとき対称性のビートを作るためには、単量体混合物中に共重合性極性系を混合することが望ましく、例えば、スチレンのごとき非極性単量体を重合する場合には、重合から生成した大部分の粒子が均一な壁厚を有することを

確実にするためには、メチルメタクリレート、アクリル酸、フマル酸および酢酸ビニルのごとき共重合性極性系の単量体の約1~10 wt %を混合させることが通常望ましい。

2-エチルヘキシルアクリレートのごとき可塑性単量体を含むポリアクリレートまたはアクリレート共重合体のごとき軟化点約50℃以下の重合体物質を用いる場合は、慎重な取扱を必要とする。加圧槽中で重合後、生成物を非膨張粒子として分離する場合は、反応混合物および取扱中の環境は重合体の軟化温度よりも少なくとも約5° 低くしなければならない。そうでないと、重合槽から圧をぬいた場合、膨張が起る。所望生成物が膨張ビートである多くの場合、重合槽は重合体の軟化温度以上の温度で排気して、膨張粒子のスラリが得られる。このものはフローテーションによつて液から容易に分離し、遠心分離およびその他の通常の方法で乾燥される。

約1~4 wt %のメタクリル酸とスチレンとの共重合体、および10~80 wt %のアクリロニトリルとスチレンとの共重合体は特に有利に使用される。これらの組成物は本発明によつて重合した時、発泡剤を対称的にその中に包込んだ球状の粒子約100%からなる生成物を提供する。製造された粒子の少なくとも80%対称性の包込みを提供するスチレン共重合体もまた有利である。これらの重合体はビニルベンジルクロライド約15~40 wt %とスチレンとの共重合体、およびスチレンとアクリル酸約1~8 wt %との共重合体である。スチレンとアクリロニトリル約2~10%との共重合体もまた80%以上対称性の包込みを示す生成物とを提供する。少なくとも80%対称性の包込みはアクリロニトリルと塩化ビニリデン約7~60 wt %の重合体を利用して達成される。オルトクロロスチレンとアクリル酸を約1~8%と共重合体も対称性の包込みを提供する。

代表的には、一般に第4図による粒子を作る場合は、スチレンのごとき単量体を利用することが有利で、その結果大部分対称性包込みを有する粒子を生じ、これを適当な温度に加熱する時第4図のごとき一般に碗状の粒子を形成する。

発泡剤を対称的に包込んだ球状粒子の製造には、メチルメタクリレート、スチレン約20 wt %までを含むメチルメタクリレートの共重合体、メチルメタクリレートとエチルメタクリレートの混合単量体約50 wt %までとの共重合体、およびオルトクロロスチレンを70 wt %まで含むメチ

ルメタクリレートの共重合体のとき単量体組成物が特に有効である。これらの組成物は、本発明に従って利用する時、対称的な包込みを示す粒子はほとんど100%からなる生成物を提供する。また、生成物の約80%以上を対称的に包込んだ発泡剤として有する生成物を提供する組成物も有利である。アクリロニトリル約50wt%までを含むメチルメタクリレート、パラ第三ブチルスチレンを約20%まで含むメチルメタクリレートの共重合体、ビニルアセテートを約40%まで含むメチルメタクリレートの重合体、およびブチルアクリレートを約20%まで含むメチルメタクリレートの重合体からなるメチルメタクリレート物質。

本発明の実施においては、二官能性単量体または交叉結合剤を利用することがしばしば有利である。このものは発泡剤を揮発させ、最初の球をより大きい中空の球に変形するに充分な高温において、重合体組成物の融解または流れ粘度を増加するのに役立つ。

本発明による膨張性粒子の製造においては、粒子の最大膨張が望ましい場合は単量体物質を比較的低分子量に重合することが一般に最も有利である。例えば、同じ条件下の粒子のより大きい膨張は触媒を1wt%使用する場合よりも、フリーラジカル発生触媒を単量体の4wt%使用して製造した粒子から得られる。

低分子量物質は高分子量物質よりもより大きい容積に膨張する。これは分子量の変化に応じて熱可塑性樹脂の流れ特性の相違によると思われる。重合条件が交叉結合非熱可塑性樹脂を製造するとき条件の場合はほとんどあるいはまったく膨張しない。これに反して極めて低分子量の樹脂を使用した場合は膨張するが、生成物は通常限定された値の比較的低強度の低いものとなる場合がある。重合体中の発泡剤の拡散率が重合体の組成および分子量に応じて変化する場合、膨張のため特定粒子内に混入される発泡剤の最適量はこれに応じて変化するであろう。かくして、一定の直径の粒子を作られる場合、細胞壁を通る発泡剤の比較的高い拡散率を有する重合体からは同じ寸法および同じ熱可塑性の粒子の場合よりも多量の発泡剤を必要とする。この最適率は粒子の直径の変化に応じて変化する。壁厚は膨張に比例してさらに薄くなるから、小粒子は大粒子よりも一般に多量の発泡剤を必要とする。かくして一定の重合体対発泡剤の比を有する小粒子の壁を通しての拡散率は、直径がその3~4倍の粒子の場合よりも遙かに大

きい。かくして発泡剤の含有量が比較的多い直径の小さい粒子の場合においては、最初から発泡剤を含むこと少なく重合体を多く含む粒子の場合よりも膨張が期待されない。即ち、重合体と発泡剤の各組合せに対する重合体と発泡剤の最適比率は粒子の大きさによって定められる。例えば、ネオペンタンを含み直径約10ミクロンのメチルメタクリレート粒子は、最適膨張に対して約1:1の発泡剤対重合体の比を有する。

しかしながら、第2図のごとき対称的粒子を与えるようには膨張しない粒子を作ることがしばしば望ましい。そして、液体の吸蔵が点滴中心に集中せず、粒子の片側に片寄る非膨張性粒子を作ることが望ましい。これは非極性単量体を用いる重合系を使用することによって最も容易に達成される。第3図中に説明されているごとき非対称粒子は第4図の膨張壺状物体の製造に特に望ましくまた有利である。この壺状物体は極く小型の容器を提供し、液体または液状分散物を容易に充し、次に遠心分離のごとき通常の方法で乾燥し、加温空気を適宜に利用して第5図のごとき液体を凹所に入れた第5図のごとき物体を生ずる。この凹所は開放されており外気に露出しても粒子の外壁は乾燥状態を保持する。このようにして、実質的に自由流動粉末の形で取扱ができ、そしてプラスチック塊の添加物の混入に対して特に有利な液体用の独得な有利な担体が提供される。なお、このプラスチック塊中において、添加物は容易分散性ではないけれども実質的に均一な分散が要求される。このような粒子はまた染料担体のごとき他の特異な作用を行うが、染料の液体分散液を凹所に入り、すべての湿度を除くため粒子を乾燥し、外表面はタンブリングによって研磨し、かくしてそれぞれ染料の一部を含み清浄な外表面を有する小粒子塊となる。このような染料が水溶性染料である場合は、粒子を容易に水に添加し、染料を迅速に溶解できる。

膨張したビードまたは粒子、好ましくは本発明による直径0.5~2.0ミクロンの膨張粒子は容易に被覆中に混合できる。これはビードを個々の球状の粒子に予め発泡あるいは膨張させ次にそれらを適当な結合剤中に混合することによって最も容易に達成される。このような結合剤は溶剤中に溶解した結合剤であるラッカーの一種であり、または、フィルム形成重合体物質の水性分散液あるいはフィルム形成物質の水溶液である。膨張粒子用の特定の結合剤あるいはビヒクルは利用する膨張

粒子の特定の組成により定まる。一般にこのビヒクルは、膨張粒子を化学的に侵さず、または物理的に変形させず、明瞭な物理的実体として最終被膜中に止まり得るとき性質のものでなければならぬ。ビヒクルに用いられる結合剤の相対的量は生成被膜の望ましい性質に依存する。例えば、多孔性でバルキー性の嵩のある被膜が望ましい場合は、粒子が主としてその接触点において互に接着しそして各粒子間の空隙を充填するには結合剤が不十分であるように結合剤の割合を充分に小さくする。非通気性被膜が望ましい場合は多量の結合剤を使用して多数の中空球状粒子を結合剤のマトリックス中に分散させる。膨張したビードの特定重合体組成に対するビヒクルを選定する場合、ビヒクルは粒子に対して強力な溶媒作用を与えるものであつてはならぬ。さもなければ中空ビードを使用して達成した被膜の絶縁性およびその他の望ましい性質は破壊され、その結果生ずる被膜はビヒクル中に等量の重合体を溶解しそしてこれをラッカーとして沈着させ、あるいはビヒクル中に分散させる前にビードを粉碎することによつて達成されるものに外ならない。中空球状ビードを使用する被膜は曲つた多数の内表面を与えるので優れた光線分散媒質となる。

本発明による膨張粒子で組成した適当な被膜は熱絶縁性とともに一般に好ましい外観を提供する。このような被膜の厚さ対重量の比は通常の被膜物質より一般に実質的にかつもしくは大きく、絶縁性および日光その他輻射による品質低下に対する抵抗性を与える。一時的被膜は水溶性結合剤を利用することによつて容易に作られる。例えば、膨張粒子は、水溶性重合体物質を用いて水性系に容易に分散させる事ができる。例えば、本発明による膨張粒子は、水溶性ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、ナトリウムカルボキシセルローズおよびゴム寒天のごとき水溶性重合体物質を含む水性系中に容易に分散される。本発明の粒子を用いる他の被膜の場合のごとく、スプレー、浸漬、ロール、ブラシ等によつて行うことができ、かつ乾燥する時熱絶縁性ならびに輻射に対する保護を与える。しかしながら被膜を必要としなくなつた時は水でフラッシュして容易に除くことができる。恒久性被膜では、フェノールホルムアルデヒド樹脂のごとき熱可塑性物質の水溶性、あるいは、水または有機溶剤で容易に侵されない被膜を与える適当な溶媒の溶液を使用することができる。このような絶縁性被膜は配管、ダクトその他の工事を含

む多くの用途に有利に使用される。水溶性被膜は果樹および花のごとき植物に対する一時的な霜除けに利用される。

一方、非膨張粒子は、膨張粒子に対するビヒクルの限界に合致せねばならないがさらに熱可塑性でなければならぬ結合剤を含む適当なビヒクル中に容易に混合させることができる。熱可塑性結合剤を含む被膜において、非膨張粒子を使用する場合、乾燥被膜の加熱は、粒子を膨張せしめ、発泡被膜を与える。このような膨張性被膜は絶縁性積層袋、冷凍食品容器、アイスクリームおよび清涼飲料容器ならびに保温飲料容器を包含する広範囲な用途に容易に使用することができる。このような発泡性被膜は、不均一な厚さを与えることき状態で容易に適用できるので、魅力的な織地模様効果が望ましい場合特に有利である；例えば、これらをラテックス塗料組成物中に組合わせ、長いけばを有するロールを用いて表面に塗布した場合、被膜はその厚さを短時間で変化し、膨張すると被膜の膨張した厚さに相当する変化を生ずる。本発明によつて、膨張性粒子とともに利用する結合剤は使用する特定の粒子に適した温度範囲内で熱可塑性でなければならぬ。即ち、例えば、明瞭に別個の液相として膨張性液体または発泡剤を含む熱可塑性樹脂状粒子を、その軟化点より実質的に低い軟化点即ち粒子状の樹脂の軟化点よりも約70〜100℃低い軟化点を有する被膜中に混合する場合は比較的によい発泡性被膜を生ずる。このような場合、粒子による発泡剤の膨張を促進するのに必要な温度は、結合剤の粘度がしばしば満足な発泡を起させるには低過ぎる程高温である。高温における粘度が比較的低いため、本発明による破裂性粒子から解放される発泡剤は、冷却の際に結合剤中に急速に拡散し、その結果生ずる発泡量はさらに適当な結合剤を用いた場合に得られるよりも一般に少量である。これは有利ではあるけれども、発泡剤を比較的に浸透しない、そしてその流れ粘度がサランのごとき結合剤の場合程温度に応じて急速には変化しない所の可塑化したポリ塩化ビニル組成物の場合には、若干の例外が存在する。膨張性被膜および膨張粒子を含む被膜は通常の被膜技術で容易に適用される。膨張粒子を使用する被膜においては、中空粒子が浮上する傾向を示すので、被膜組成物の均一性を維持するには多少の注意を必要とする。この層を形成する傾向は、粒子の直径が比較的小さく、約50ミクロン以下の場合、一般に予想される程度よりも幾分低い。こ

のような被膜混合物の粘度およびブラウン運動は、層形成を遅くする傾向がある。通常本発明による、膨張性被膜の製造においては、膨張時、付着性接着性保護層を残留するよりも充分な量の結合剤を被膜中に維持することが望ましい。しかしながら、非膨張粒子を結合するには充分であるが膨張粒子を結合するには不十分な程度に結合剤を減量することによって、この種の被膜組成物は加熱により容易に除くことのできる優れた一時的被膜を与える。例えば、溶剤またはその他の液体を用いることなしに除かれるべき一時的被膜によつて金属表面を保護せんとする場合、接着性被膜を維持するに充分な量の結合剤中の膨張性粒子の被膜を金属表面に適用する。被膜を除かんとする場合は、球状粒子が膨張する温度まで加熱する。比較的非極性の結合剤を使用する場合、即ち金属基体に対する接着力が最高度以下の結合剤の場合は、粒子が膨張するに従つて、結合剤が粒子に付着するのが好ましい。存在する結合剤の量が付着性フィルムを維持するには不十分な場合は、被膜は塵として剝離して清浄な金属面を残す。従つて、本発明の膨張性被膜は本質的に膨張性である。ハロゲン化合物のごとき膨張剤を使用する場合は著しい防火性が導入される。ハロゲン化合物を用いて製造した発泡性被膜は優れた防火剤であることが発見された。

膨張性粒子を利用する被膜組成物は積層物の製作にも有効に使用される。例えば、ある積層物は紙に膨張性被膜を施し、被膜紙の二部分をその被膜で接触せしめ、そしてこのシートを被膜が膨張して互に融合するに充分な温度を加熱することにより容易に製造される。その結果生ずる積層物は強度が大で軽量で優れた絶縁性を示す。金属箔、合成樹脂状フィルム、各種の紙、ベニヤ板等を用いて同様な積層が容易に製造される。本発明による膨張性被膜を有するシートは熱の選択的適用によつて処理して各種の装飾模様を与えることができる。例えば、表面に非発泡被膜を有するシート物質は選択的に熱処理して装飾発泡部分を製造することができる。これは被膜から離れた被膜シート表面に適用した加熱鉄筆を使用することによつてあるいは加熱した型付プラテンの適用によつて容易に達成される。各種の模様および記号が容易に作り出される。透明被膜組成物を用いた着色基体シートの使用は特に有益である。加熱する時、発泡部分は白色か、あるいは基体紙の色でわずかに着色され、著しいコントラストで浮出る。一方

着色被膜組成物を用いて膨張する時は、色の強さあるいは深さは著しく減少する。また一方、発泡被膜は熱の選択的適用によつて処理してこれを浮き上がらせて装飾模様を作り出すことができる。例えば、発泡被膜を有するシートが泡が適当な厚さで泡の下側が黒色面であれば、白色を呈する。加熱鉄筆または加熱したタイプを適用する時は発泡粒子が崩壊し、被膜は透明となりその結果白地に黒となる。

本発明の膨張性粒子は、特に接着剤を木面のごとき比較的平坦でない表面上に用いた場合、熱硬化性接着剤と混合しても有利に使用できる。膨張性粒子を一部含む接着剤を結合せんとする二枚の表面の間に挿入し、これを加熱すると、粒子が膨張して接着剤の嵩を増大させてこれを結合表面と接触させる。従つて、通常の発泡性接着法の利点も得られ、その上接着剤を薄い層中に使用しても所望の局部において膨張できる利点も生ずる。同様に膨張被膜を接着剤自体として使用する事もできる。テープまたはシートの両面に膨張性被膜を施し結合せんとする表面の間に挿入し、これを加熱すると、粒子は膨張して互にかつ表面に結合して、接着剤ばかりでなくガスケットの作用を与える。本発明の膨張性粒子は膨張性樹脂状組成物の製造用に有効に使用できる。本発明の膨張性粒子を発熱性の自己反応性物質中に混入する場合、反応熱は発熱性樹脂状物質の硬化中に粒子を膨張するに充分であり、通常の方法では容易に発泡せぬ物質から低密度の発泡樹脂状物質を容易に製造できる。容易にわかるように反応性発熱物質から発生する熱量は膨張量を一部制御する。選ばれた組成物についてその膨張度が期待できるより大きくない場合は、膨張前に樹脂形成物質の温度を上昇させる事が望ましい。本発明の粒子を混入する発熱性マトリックスとして特に有効なのはエポキシ樹脂系である。発泡が必要となるまで混合物を抑制するために加圧装置を使用することなしに16~48 kg s/cu.mの範囲のごとき低密度を有する堅牢なあるいは屈曲性のエポキシ樹脂の発泡を生ずる適当な方法が従来無かつた。本発明の粒子を利用することによつて、硬化性エポキシ樹脂混合物に本発明の膨張性粒子を充満させ、次に適当な硬化剤を混入してエポキシ樹脂と反応させ、粒子を膨張し堅牢な物体に硬化するに充分な熱を発生する事ができる。また一方これより発熱性の少ない物質を用いても有効な組成物とする事ができる。例えば、B段階にのみ硬化し即ち、固体状の

熱可塑性で、さらに加熱する時交叉結合物質に硬化する所のエポキシ樹脂組成物を製造する場合、流体床被膜に使用でき、また加熱する時膨張する加熱表面上にスプレーできる粉末が得られる。また、エポキシ樹脂の膨張性粒子組成物は、電子回路等のとき構造中に含ませる特に有用である。本発明の粒子を利用するエポキシ樹脂発泡組成物は低誘電率即ち約 $1.07 \sim 1.08$ 、多くの応用に対しては満足すべきタンゼント δ 、即ち約 0.0025 および実質的に $10^{13} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ より遙かに大きい抵抗容量を有する。本発明による膨張性被膜は加熱飲料等のコップの製造に有利に使用される。これらのコップは、その原料の紙に被膜するかまたは加工後に被膜することによつて容易に製造できる。本発明の膨張粒子とともにフィルム形成ラテックスの水性分散液を利用することによつて、容易に積重ねでき、通常の紙製コップの場合とはほとんど同じスペースを占めるコップを製造することができる。発泡性被膜を有するコップは通常軽い紙またはプラスチック、即ち薄い紙またはプラスチックから製作し、従つて軽くスペースも多く取らぬ。膨張性被膜を有するコップは使用の直前および取出した後に加熱することによつて容易に製造される。本発明の特に有利な一具体例として、薄い壁シートから作り、その外表面の少なくとも一部に約 55°C で膨張する被膜を有するコップを提供する。この種の被膜の場合は、コップに加熱液体を単に添加することによつて被膜を膨張させて絶縁層とする事ができる。従つてコーヒー等の加熱飲料の場合は絶縁被膜が生ずるためには、加熱液体をコップに添加することが必要である。使用前オープン等の中でコップを前処理する必要性のとき予め発泡した被膜の欠点は避けられる。一般に、低温発泡被膜は粒子中に用いられる揮発性膨張剤の伝導率が比較的低いフィルム形成ラッカーまたはフィルム形成重合体の水性ラテックスとともに対称性包込みまたは非対称性包込みを示す粒子を使用することによつて最も有利に製造される。

通常の条件では軟化点以上の温度で独立した個々の膨張物体としては決して存在しない比較的軟かい粒子を含む膨張剤または発泡剤を容易に利用できる。この用途に有利に用いられる代表的組成物は、発泡剤としてネオペンタンを用い約 $1:4$ の比のメチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体のときポリメチルアクリレートまたはスチレン約 $20 \sim 60$ 重量部およびブタジエン

約 $80 \sim 40$ 重量部からなるスチレンブタジエン共重合体等である。軟かい共重合体は一般に耐用期間または安定性が短い。即ちこれらの組成物は比較的急速に発泡剤を外気に消失する傾向がある。しかしながら、塩化ビニリデンのとき物質、塩化ビニリデン $50 \sim 95\%$ およびこれと共重合性の他の単量体を含むフィルム形成物質のとき共重合体と混合する時は極めて満足すべき膨張性被膜が得られる。著しい貯蔵安定性が要求されない場合は上記よりも軟かい物質でも発泡性被膜となる。このような粒子は手近かな基体上に付着された時個々の単独粒子として容易には膨張しないけれども、さらに加熱する時発泡被膜を形成する所の連続フィルムを形成する。

揮発性液体を混入して有する膨張性熱可塑性樹脂状ビードは揮発性成分を他の系に添加する手段として有利に利用される。このような応用に対しては、粒子中に包み込まれた発泡剤の割合をできるだけ高く維持することが一般に望ましい。このような粒子は、可成り少ない重合性単量体を利用することの外は上記と実質的に同じ方法で製造できる。使用重合体と揮発性液体の正確な割合は大部分粒子に要求される大きさおよび粒子壁を通る発泡剤の拡散率に依存する。例えば、粒子をエポキシ樹脂のとき樹脂状マトリックスに添加する場合のごとく粒子を密封容器から直接に適当な系へ移すとき態様において粒子を使用する場合、正常の条件におけるビードから発泡剤の拡散率は、比較的が高い。これは粒子を密封器からその最終目的に移すに要する時間が短かく発泡剤の消失量もこれに比例して低下するためである。しかしながら、長期の貯蔵安定性が要求される場合は、重合体の殼は与えられた樹脂に比例して厚く、粒子から発泡剤の拡散に対し適当な抵抗力を示すものでなければならない。しばしば $50 \sim 1000$ ミクロンの範囲の大粒子を使用することが有利である；粒子が大きければ大きい程、その同一消失率に対する発泡剤の単位容量当りの重合体の必要量は小さくなる。

一般に、約 $50 \text{ wt} \%$ 以上、特に $75 \sim 95 \text{ wt} \%$ の発泡剤を含む粒子の製造においては、重合の際交叉結合重合体殼を生ずる単量体系を使用することが望ましい。このような系はジビニルベンゼン、プロピレングリコールジメタクリレート、またはジアルキルフタレートのとき交叉結合剤を 10 部まで含む。通常の期待に反して、このような共重合体は一般に強固に交叉結合せず、加熱

する時、膨張することができる。しかしながら通常二官能単量体を含まない物質と同じ程度には膨張しない。

本発明は下記の各実施例でさらに説明されるが、これらは本発明を限定するものではない。

実施例 1

攪拌器付きの重合反応器に脱イオン水100部およびコロイド状シリカ分散液の30wt%水溶液15部を仕込んだ。このコロイド状シリカ分散液は30wt%が固体で、商品名“Ludox HS”として入手出来る。この混合物にジエタノールアミンとアジピン酸の等モル比から縮合反応を行うことにより生成した共重合体の10%水溶液2.5部を加えて、粘度約100センチポイズ/25℃を有する生成物を得た。重クロム酸カリウム2.5wt%を含む溶液の1部を添加した。この水溶液のpHを塩酸を用いて4に調整した。単量体としてメチルメタクリレートを利用した。ネオペンタン20wt%(単量体-ネオペンタン混合物の合計容量の27.6%)を含むメチルメタクリレート100部及び触媒として過酸化ベンゾイルを0.1部を用いて油相混合物を製造した。約10000※

※rpmの速度における翼式回転によつて、激しく攪拌しながら油相混合物を水相に添加した。反応器は直ちに密封し内容物の一部をサンプルとして粒子の大きさを測定した。液滴は約2~10ミクロンの直径を有するように見えた。最初の分散の後、反応混合物は約80℃に24時間維持した。24時間の後温度は低下し、反応混合物は白色牛乳に似た白色乳状の液体となつた。混合物の一部を濾過してビードを取り出し、次いでビードを空気窯中で約30℃で乾燥した。乾燥ビードの一部を空気窯中で150℃で3分間加熱した。加熱した時ビードは著しく容量を増大した。発泡前のビードの顕微鏡試験は、ビードが約2~10ミクロンの直径を有し、液体と少量の蒸気空間を含むように見える明瞭な球状域をこの中に分散して有する事を示した。加熱したビードを顕微鏡で検査し、もとのビードの直径の約2~5倍の直径を有し比較的薄い透明壁およびガス状中心部を有すること即ち単細胞であることがわかつた。

実施例1の方法に従つて下記の生成物を製造した。

実施例	単 量 体	重 量 部	発 泡 剤	容量%	結 果
2	メチルメタクリレート(MMA) スチレン	80 20	ネオペンタン	27.5	対称的ビード
3	MMA エチルメタクリレート(EMA) DVB	90 10 0.05	"	31.3	"
4	MMA EMA DVB	10 90 0.05	"	31.3	"
5	EMA DVB	100 0.05	"	36.5	非対称的ビード
6	MMA オークロロスチレン DVB	90 10 0.05	"	31.7	対称的ビード
7	MMA オークロロスチレン	10 90	"	29.3	"
8	オークロロスチレン	100	"	35.3	"
9	塩化ビニルベンジル	100	"	35.4	"
10	MMA アクリロニトリル(VCN) DVB	90 10 0.025	ネオヘキサン	29.8	"
11	MMA VCN DVB	50 50 0.025	"	28.4	"

実施例	単 量 体	重 量 部	発 泡 剤	容量%	結 果
12	MMA p-tert-ブチルスチレン DVB	90 10 0.05	ネオヘキサン	29.9	対称的ビード
13	MMA p-tert-ブチルスチレン	70 30	"	39.6	対称性50%以下 非対称性50%以下
14	MMA ビニルアセテート(VA) DVB	80 20 0.05	ネオペンタン	31.3	対 称
15	MMA VA	10 90	"	31.2	"
16	MMA ブチルアクリレート(BA) DVB	90 10 0.05	"	31.05	"
17	MMA	100	"	39.55	非 対 称
18	"	100	イソペンタン	21.1	"
19	"	100	"	27.3	対 称
20	MMA DVB	100 0.05	ジクロロテトラフル オロエタン (DCTFE)	25.4	"
21	スチレン DVB	100 0.05	ネオペンタン	38.8	非 対 称
22	スチレン DVB	100 0.05	DCTFE	61.4	"
23	スチレン エチルグリコールジメタクリレート (EGD)	100 0.2	ネオヘキサン	37.45	"
24	スチレン	100	ネオペンタン	23.0	大部分非対称
25	スチレン メタクリル酸(MAA)	99 1	"	23.0	対 称
26	スチレン MMA	96 4	"	33.0	大部分非対称
27	スチレン MAA	84 14	"	33.0	"
28	スチレン MAA VBC ₁ DVB	83 2 15 0.05	"	39.44	対 称
29	スチレン アクリル酸(AA)	99 1	"	38.8	"
30	スチレン AA EGD	98 2 0.12	"	34.05	"
31	スチレン MAA DVB	98 2 0.05	DCTFE	36.6	"
32	塩化ビニリデン(VeO ₂) VCN	91 9	ネオペンタン	36.6	"

実施例	単 量 体	重 量 部	発 泡 剤	容 量 %	結 果
33	V A M M A	70 30	ネオペンタン	31.2	対 称
34	V A	100	"	31.2	"
35	M M A A A	98 2	イソブチレン	26.8	"
36	M M A A A	98 2	n-ブタン	33.85	"
37	スチレン M A A D V B	98 2 0.05	1,1-ジクロロテ トラフルオロエチ レン	38.0	"
38	スチレン M A A	99.6 0.4	ネオペンタン	33	80%非対称
39	o-クロロスチレン M A A D V B	92 8 0.05	"	37.8	対 称
51	V e C l ₂ B A	80 20	"	32	"
52	M A V O N	10 ~ 90 90 ~ 10	"	30.8 ~ 33.9	"

実施例 5 3

脱イオン化水100部および30wt%のコロイド状シリカ分散物15グラムを重合反応器に仕込んだ。等モル比のジエタノールアミンおよびアジピン酸から製造した共重合体2.5部をこの混合物に添加して25℃における粘度約5センチボイズの生成物を得た。2.5%重クロム酸カリウムを含む溶液1部を重合反応器に添加した。塩酸添加によりこの水性混合物のpHを4に調整した。アクリロニトリル70wt%および塩化ビニリデン30wt%からなる単量体混合物77部を2, 2-アゾビス-イソブチロニトリル0.5~1.0%で接触した。この単量体混合物にネオペンタンの油相23wt%(30.3容量%)を添加した。反応混合物は約10000rpmの速度回転する翼で激しく攪拌した。内容物の一部をサンプルして粒子の大きさを測定してから直ちに反応器を密封した。単量体ネオペンタンの液滴は直径は約2~5ミクロンであつた。反応混合物を約55℃に24時間維持した。この反応期間中絶えず緩やかに攪拌し、反応期間終了後混合物の温度を約30℃に低下した。反応混合物は牛乳に似た白亜色の外観を呈した。混合物の一部を濾過して小さいビードを取り出し、これらを約30℃の空気窯中に投

投入した。ビードの一部を約150℃に約2分間加熱した。この温度でビードは膨張し、黒色を帯びた。生成物は加熱前、顕微鏡テストではその表面が微細構造でネオペンタンの液体中心部を含むことが示された。

実施例 5 4

実施例1によつて製造したビードをモールドに膨張する時モールド中に充滿するに充分な量を投入した。これらを約140℃に3分間加熱した。モールドおよびその内容物を冷却し、その結果生じた品物はモールドの平滑構造に一致した。白色外観を有し、小細胞は肉眼では容易に見えなかつた。強靱で耐久性を有し明らかに平滑な表面を有した。顕微鏡検査では個々の粒子は互に密接に結合し、それぞれ独立した1個の細胞を形成したことが示された。

実施例 5 5

実施例1によつて製造し、約2~3ミクロンの直径および空間部と重合体の比約20:1、即ち嵩密度約0.06を有する膨張ポリメチルメタクリレートの粒子を、水85部に対し15重量部の比で水と混合した。この結果生じた分散液58部を、エチルアクリレート67重量部とメチルメタクリレート33重量部から製造した合成樹脂状ラテッ

クス2.8.6部と混合した。このラテックスは50%固体であつた。2重量%のヒドロキシプロピルメチルセルローズ溶液13.5部をラテックスの膨張した粒子分散液に添加した。メチルセルローズはブラシ塗布用の粘度調節剤として役立った。その結果生じた物質を直径0.5吋(1.27mm)の銅管上にブラシで塗布して空気乾燥させた。この工程を繰返えて、約8ミル(0.2mm)厚さの被膜が生じた。直径0.5吋の銅管の一部を厚さ8ミル(0.2mm乾燥時の厚)の被膜が得られるまでラテックスのみで被膜した。約1~2℃の水をポンプで管の中に送り、その間管を約22℃の室内に置いた。被膜した管および被膜しない管の表面温度を表面温度計で測定した。銅管の入口と出口の表面温度はそれぞれ4.5° および5.5℃であつた。ラテックス被膜の温度は9℃で膨張粒子を含む被膜の表面温度は18.5℃であつた。

実施例 56

膨張粒子を用いた実施例54の被膜組成物の一部を紙の結合に適用し、約24℃で空気乾燥して厚さ約5ミルの被膜を生じた。その結果生じた被膜は結合紙上の印刷をほとんど全部不透明にし、紙に充分接着し、絶縁性被膜となつた。

実施例 57

実施例1の場合のごとく製造した非膨張乾燥粒子を用いて被膜組成物を製造した。この場合粒子50重量部をメチルメタクリレート50wt%、n-ブチルアクリレート46wt%およびアクリル酸4wt%を用いて製造した41%固体の水性ラテックス1.2.2部と混合した。この組成の二種の被膜を紙コップの外壁に適用し、外塗布の間および最終の塗布後空気乾燥した。コップを130℃に加熱するとコーヒーのごとき加熱飲料を適当に絶縁する白色不透明の発泡被膜が得られた。この被膜は容器から剝離または分離する傾向は示されなかつた。

実施例 58

70:30のメチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体を用いて、上記の実施例と同様な方法で、ポリブタジエンゴムに95%スチレンのグラフト共重合体から作った薄いプラスチックのコップを同様に被膜して70℃で膨張させて同様の有利な結果を得た。

実施例 59

実施例55の被膜組成物を紙コップの外表面全体およびこれと同じ他のコップの内面に被膜厚さがそれぞれ約5ミル(0.13mm)になるまで被膜し

た。次に各コップをその被膜面を互に隣接し向い合わせにさせた。これらを140℃の空気窯中に入れた。被膜は膨張し、互に融解し堅牢な単一成品となつた。その結果生じた積層したコップは強靱であつた。同様な方法で紙を処理した場合同様な有利な結果が生じ、各被膜は互に接触して発泡した。

実施例 60

実施例58の方法を繰返した。この場合スチレン40%と2-エチルヘキシルアクリレート60%を重合させて製造した約45%固体のラテックス、スチレン15部イソブチルアクリレート55部およびアクリル酸30部を重合させて製造した約40%固体のラテックス、スチレン60部およびブタジエン40部を重合させて製造したラテックス、およびスチレン67部とブタジエン33部からなるラテックスを含む各種の結合剤を使用した。

実施例 61

実施例1で製造した膨張性粒子の懸濁液166重量部を用いて被膜組成物とした。ただしこの場合固体濃度は30wt%であり、スチレン40部と2-エチルヘキシルアクリレート60部を共重合して製した固体分41.7%のラテックス120重量部、および商品名「アクリゾル(Acrysol) GS」のナトリウムポリアクリレートの5wt%溶液15重量部から構成された。この被膜組成物を予め青色ラッカーで二層に被膜した木製板に適用した。この被膜は表面に充分接着し、亀裂または剝離を生ずる傾向を示さないが、加熱空気を吹付けて加熱すると被膜中の粒子は膨張し、被膜は表面から剝離して青色ラッカーの清浄な表面を露出した。同様な方法で、金属板に上記の組成物を被膜し、乾燥して連続式保護フィルムとした。被膜を加熱すると表面から剝離して清浄な金属面を露出した。

実施例 62

固体分55%の天然ゴムラテックス200部、実施例1によつて製造した乾燥非膨張粒子50重量部、商品名「Wingslay S」ゴム抗酸化剤2部、および水50重量部を用いて混合物とし、これらの成分を均一な分散液に混合し、攪拌しながら塩酸を添加して凝固させた。この分散物が完全に凝固した場合、凝固物を分離し48時間約23℃で真空乾燥した。乾燥塊から1、2および4の相対的大きさの矩形の部分を取り、5分間165℃の空気窯中に入れた。292kg/m³の

密度を有する拡大したレプリカを形成した。膨張物質は膨張前よりも硬くなお弾性特性を保持する事が認められた。膨張物質の圧縮力は大部分のスポンジゴムよりも著しく大きかった。この各部を顕微鏡検査すると、膨張性粒子は同一性を維持した。上記の組成物の他のサンプルは誘電熱で約 $1.4 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ の密度に膨張した。非膨張部分の厚さは約 $1/4 \sim 1$ 吋 (0.63 ~ 2.5 cm) であった。

実施例 63

ビスフェノールAと登録商標D.E.R.331のエピクロロヒドリンとの縮合生成物、水3重量部トリエチレンジアミン12重量部および実施例1によつて製造した乾燥粒子16重量部からなる混合物を用いてエポキシ樹脂組成物を100重量部を製造した。上記の各成分を混合すると密度約 3.2 kg/m^3 の堅牢な泡状に膨張した発泡性物質となつた。膨張性エポキシ組成物の他の一つの製法は、トリエチレントトラアミンを2重量部のとき少量を用いることである。粘度の著しく増大した部分的プレポリマーが生成する。次いでトリエチレントトラアミンの残余の10部を添加して粒子を膨張するに充分な熱を発生せしめ堅牢なエポキシ発泡体を得た。

実施例 64

攪拌機付きの重合反応器に脱イオン水100部およびコロイド状シリカの30 wt %水中分散液60部を仕込んだ。このコロイド状シリカ分散液は30 wt %が固体で、商品名“Ludox HS”で入手できる。この混合物に等モル比のジエタノールアミンとアジピン酸とから縮合反応によつて製造した共重合体の10 wt %水溶液10部を添加して約100センチボイズ/25℃を有する生成物を得た。2.5 wt %の重クロム酸カリウム2.5 wt %を含む溶液1部を添加した。塩酸を用いて溶液のpHを4に調整した。ネオペンタン40部とメチルメタクリレート60部およびメチルメタクリレートの重量の1.5%の過酸化ベンゾイル、を用いて油相混合物を製造した。約10000 rpmの速度で回転するブレードによつて激しく攪拌しながら油相混合物を水相に添加し、反応器を直ちに密封し、一部をサンプルして粒子の大きさを測定した。液滴の直径は約0.5 ~ 3 ミクロンであつた。最初の分散後反応混合物を約80℃に約24時間維持した。24時間後温度は低下し白亜状の乳白色となつた。混合物の一部を濾過してビードを取出し、次いでビードを約30℃で空気

窯中で乾燥した。その結果生じたビードの直径は約0.5 ~ 3 ミクロンで対称的な包込みを示した。約130℃に加熱すると、ビードは最初の直径の約2 ~ 5 倍に膨張した。反応生成物の一部を実施例61と同様に処理し、同様に有利な結果が得られた。しかしながら、粒子は小さい程平滑な、薄い被膜となり、より均一に発泡する傾向を示した。

一般に、対象的な包込みが望ましい場合は、単量体発泡剤混合物は、単量体の重合が約10%進んだ時重合体が沈殿し始めるごとき割合で使用される。一般に、単量体-発泡剤の混合物により可溶性の重合体は包込みが少ないかあるいは非対象包込みとなる。重合体が発泡剤に全部溶解する場合は、包込みは生ぜず、清浄なビードのみが得られる。約50 ミクロン以下の粒子の場合は、包込みのないこのような清浄粒子は発泡し、膨張しあるいは第4図に示すコップ状粒子を形成しない。かくして広い部分に使用した場合満足すべき膨張を与える特定の重合体-発泡剤組成物は、直径約50 ミクロン以下の小粒子を使用した場合発泡剤として価値のないことがしばしばある。

本発明は比較的サイズの小さい膨張性熱可塑性樹脂状粒子を製造するのに特に有効で有利な方法を提供する。小粒子の要求される多くの用途に対しては、直径3 ~ 50 ミクロンの粒子が使用される。直径約5 ~ 20 ミクロンの粒子を使用すればさらに効果が増大する。

本発明による対象的な包込み粒子は容易に膨張して単細胞粒子となり、大粒子を含む通常の膨張性熱可塑性樹脂状物質に用いられるのと同様な方法で、多数の粒子からなる熱可塑性膨張細胞状形成品の製造に容易に使用される。

本発明によつて膨張したビードはエロゾルまたはプラスチックモークの製造に特に有利である。膨張する時、50 ミクロン以下、0.5 ミクロン程度までの直径を有し、最も有利には粒子が約0.025の個々の見掛け密度を有する約2 ~ 2.5 ミクロンの直径を有するビードまたは粒子が最も有利に使用される。このような小粒子は、ガス代表的には空気の流中に容易に分散して急速に定着することない分散物またはエロゾルとなる。このようなエロゾルは膨張していない粒子の温度を膨張温度に上昇させるに充分な割合でこの未膨張粒子を加熱ガスの流に添加するか、または予め膨張した個々の粒子を通常の方法でガスの流の中に分散させることによつて容易に製造される。一般に粒子がエロゾルに使用される場合は、

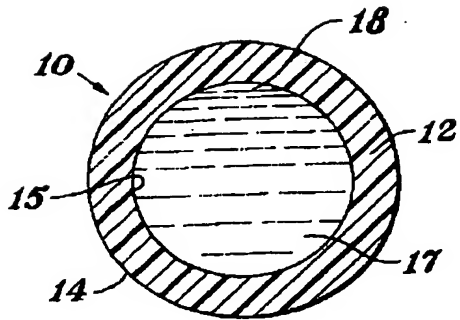
比較的多量の膨張剤を包込ませる事が望ましい。
粒子を約30～50wt %含む発泡剤は特に有利
である。

特許請求の範囲

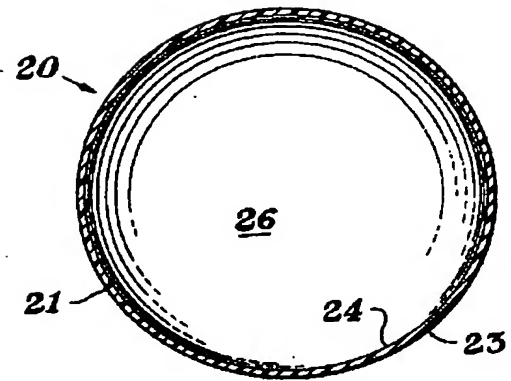
1 重合体の軟化点以下の温度においてガス状に

なる所の揮発性の液体発泡剤を20～95%その
中に包み込んで有する単細胞状の1～50 μ mの
粒子サイズを有するほぼ球状の形を有する熱可塑
性樹脂状重合体の粒子。

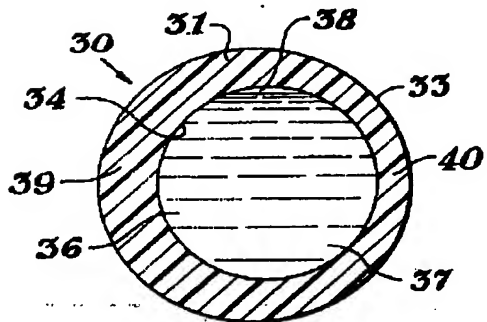
第 1 図



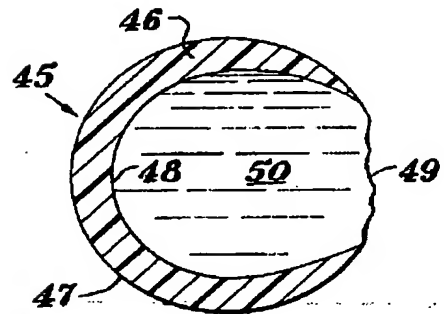
第 2 図



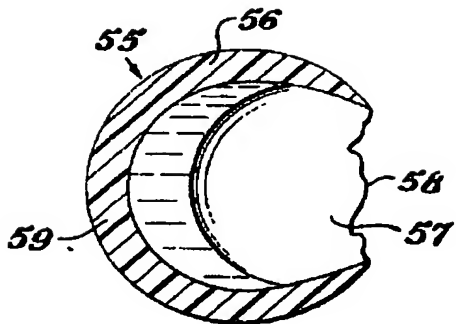
第 3 図



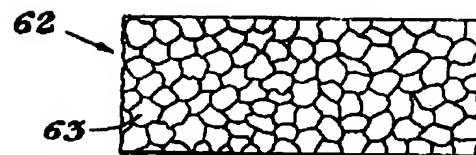
第 4 図



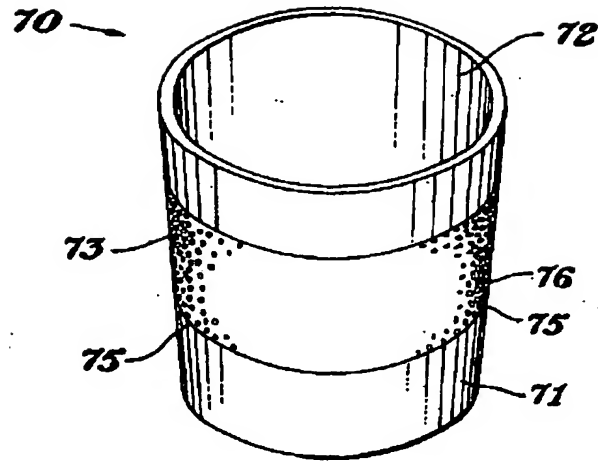
第 5 図



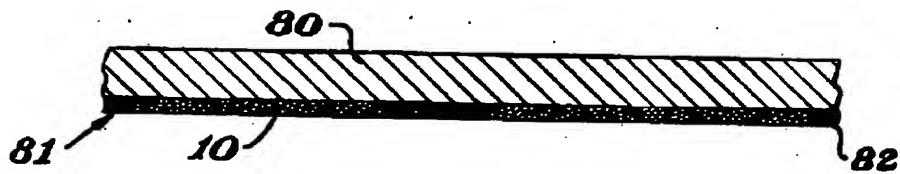
第 6 図



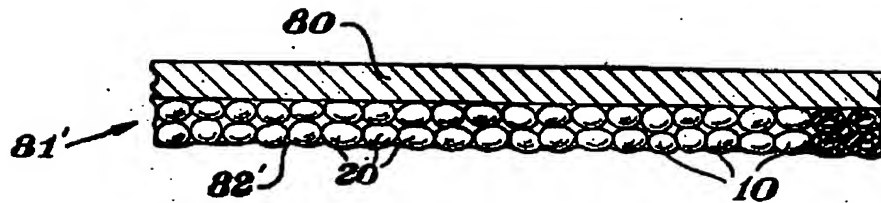
第7図



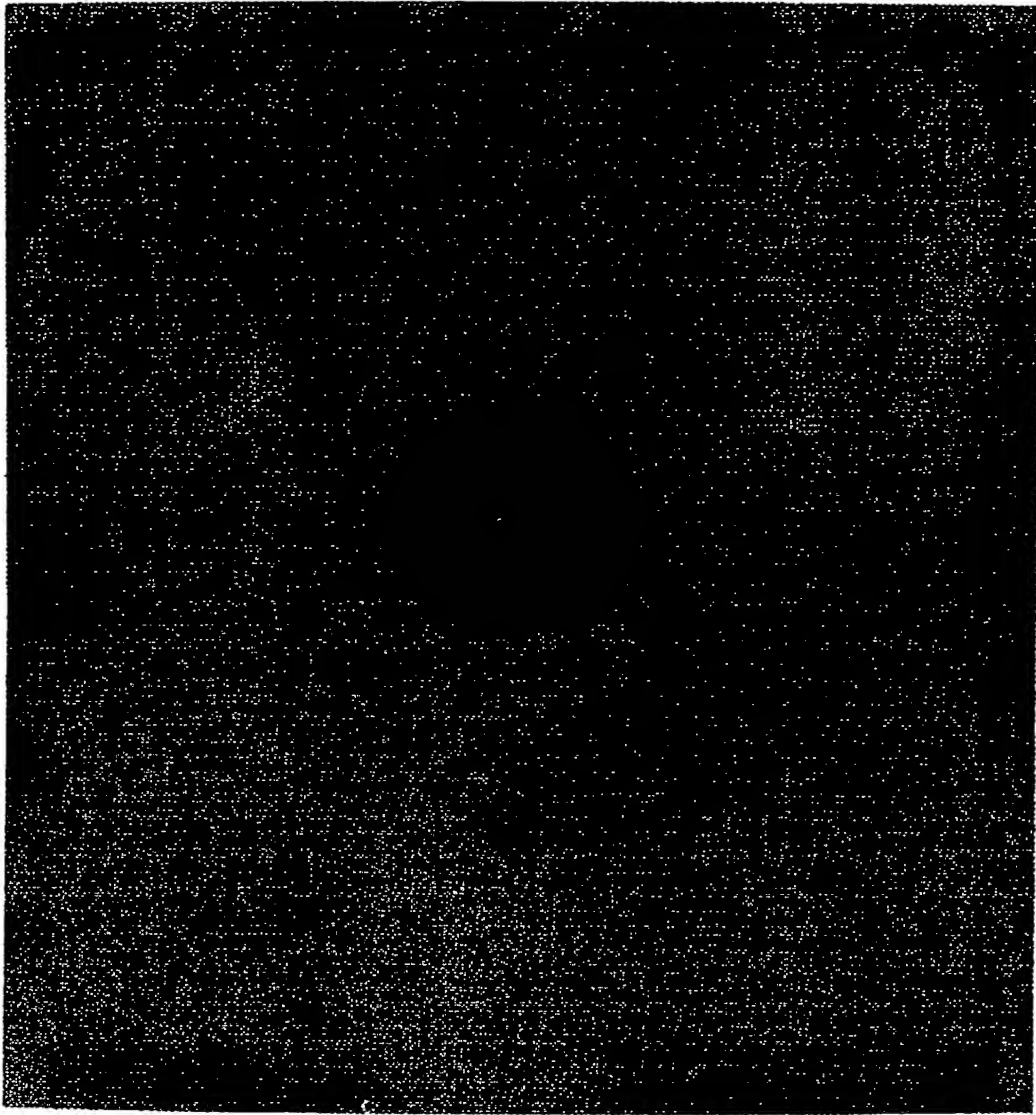
第8図



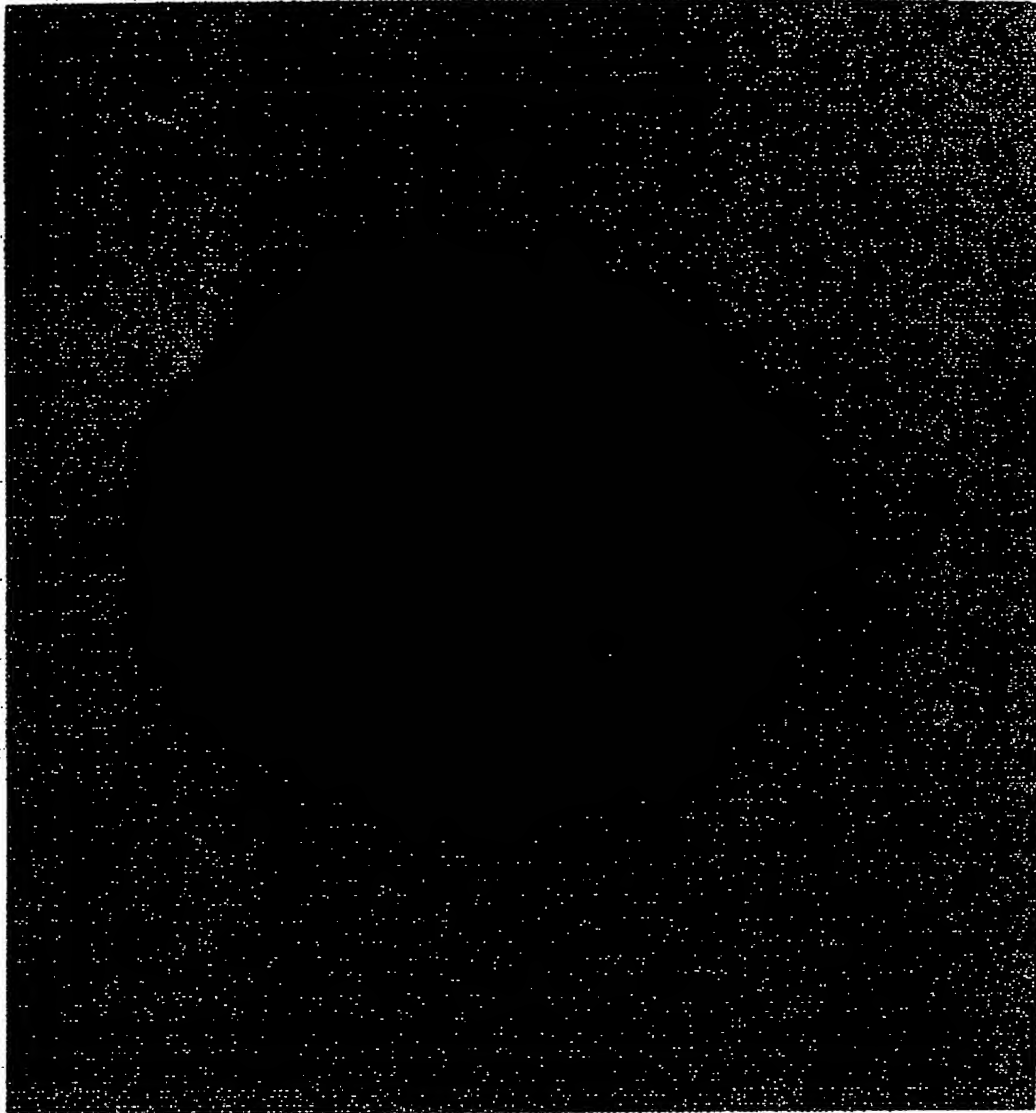
第9図



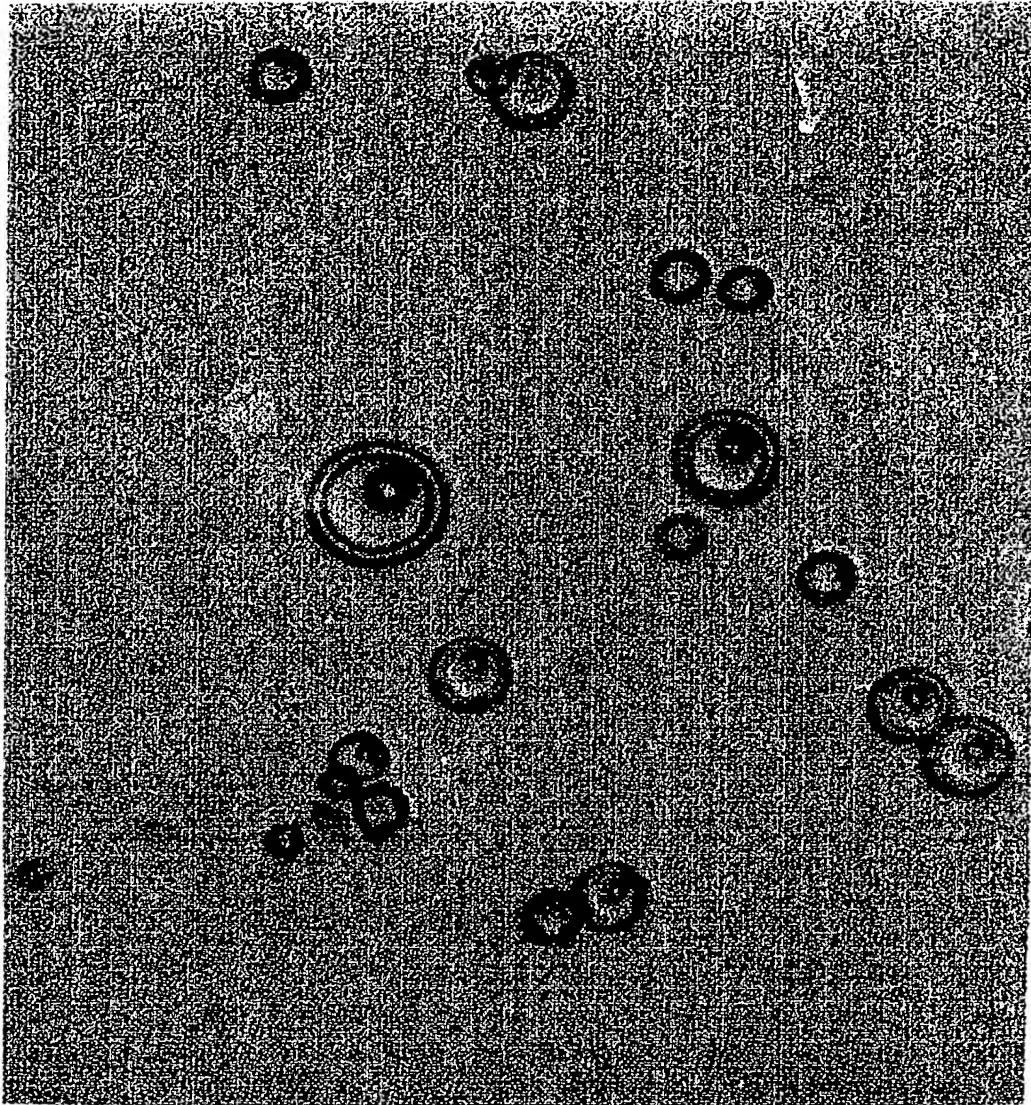
第10図



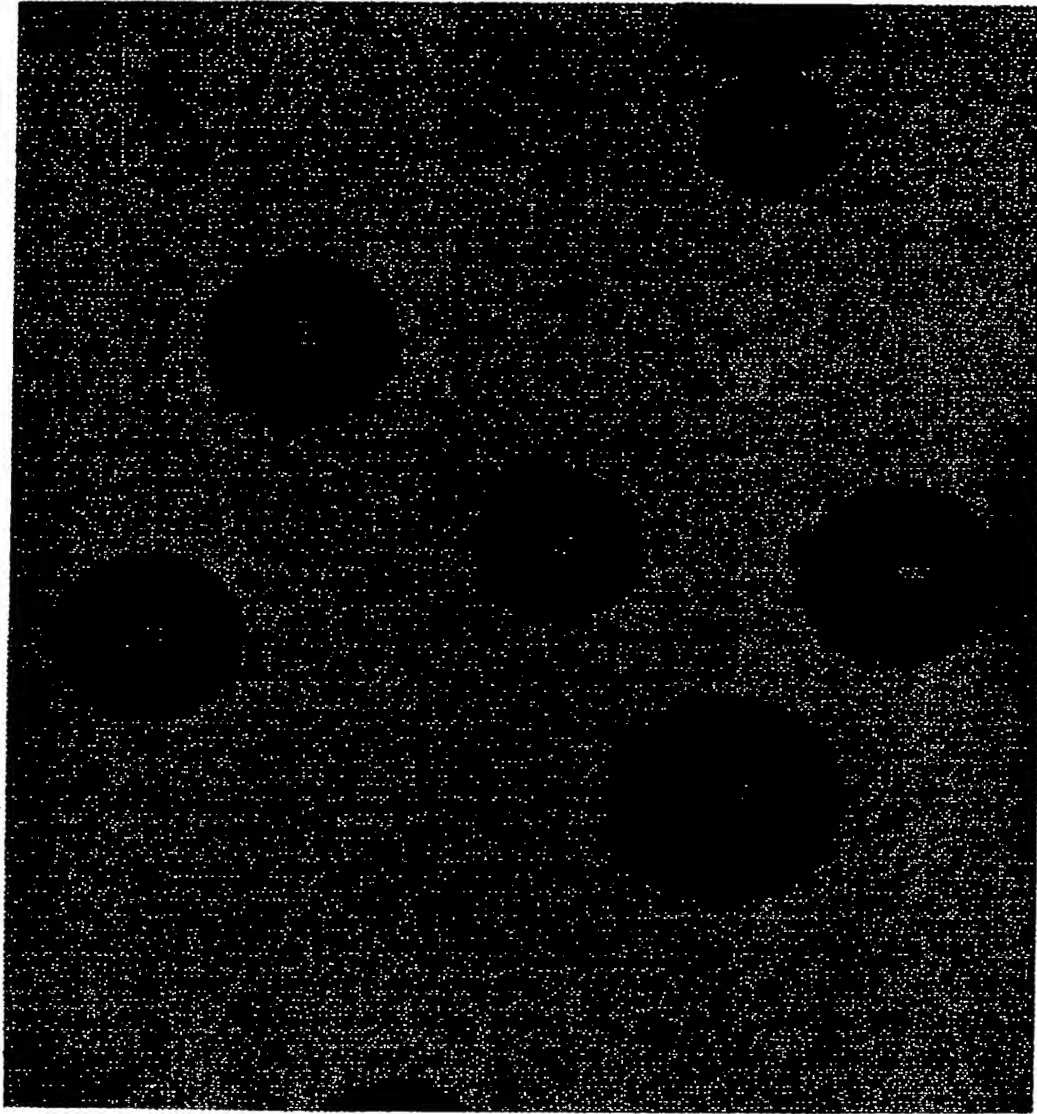
第 11 図



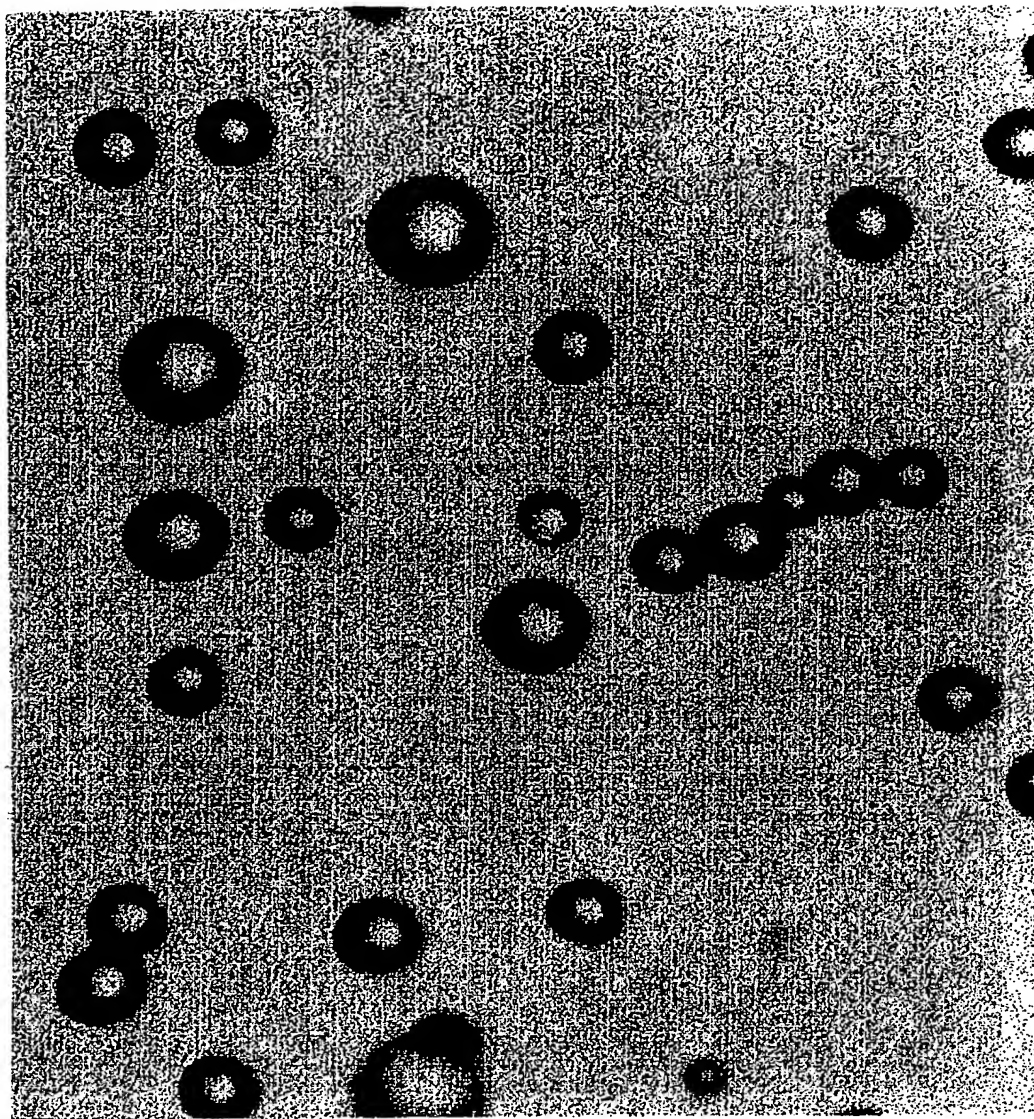
第12図



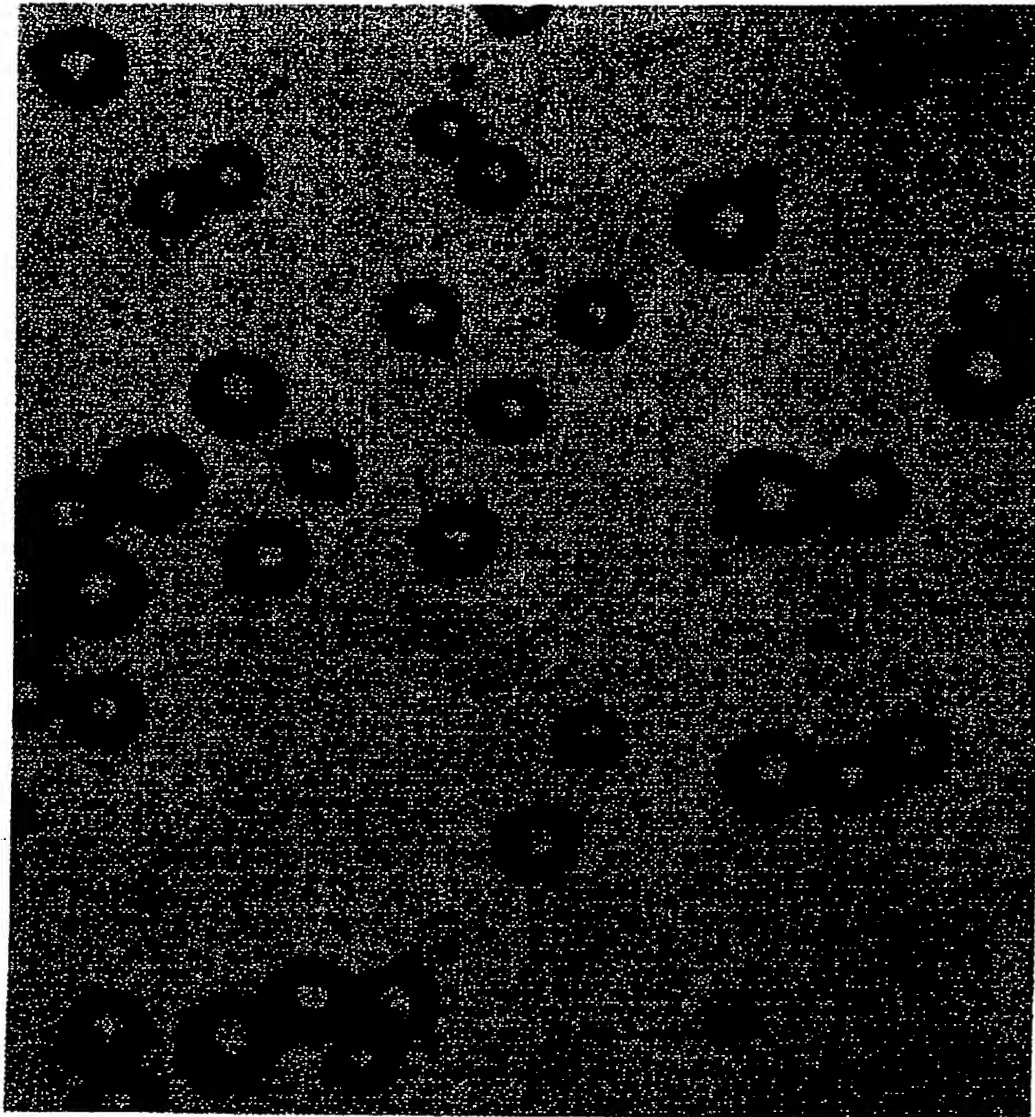
第 13 図



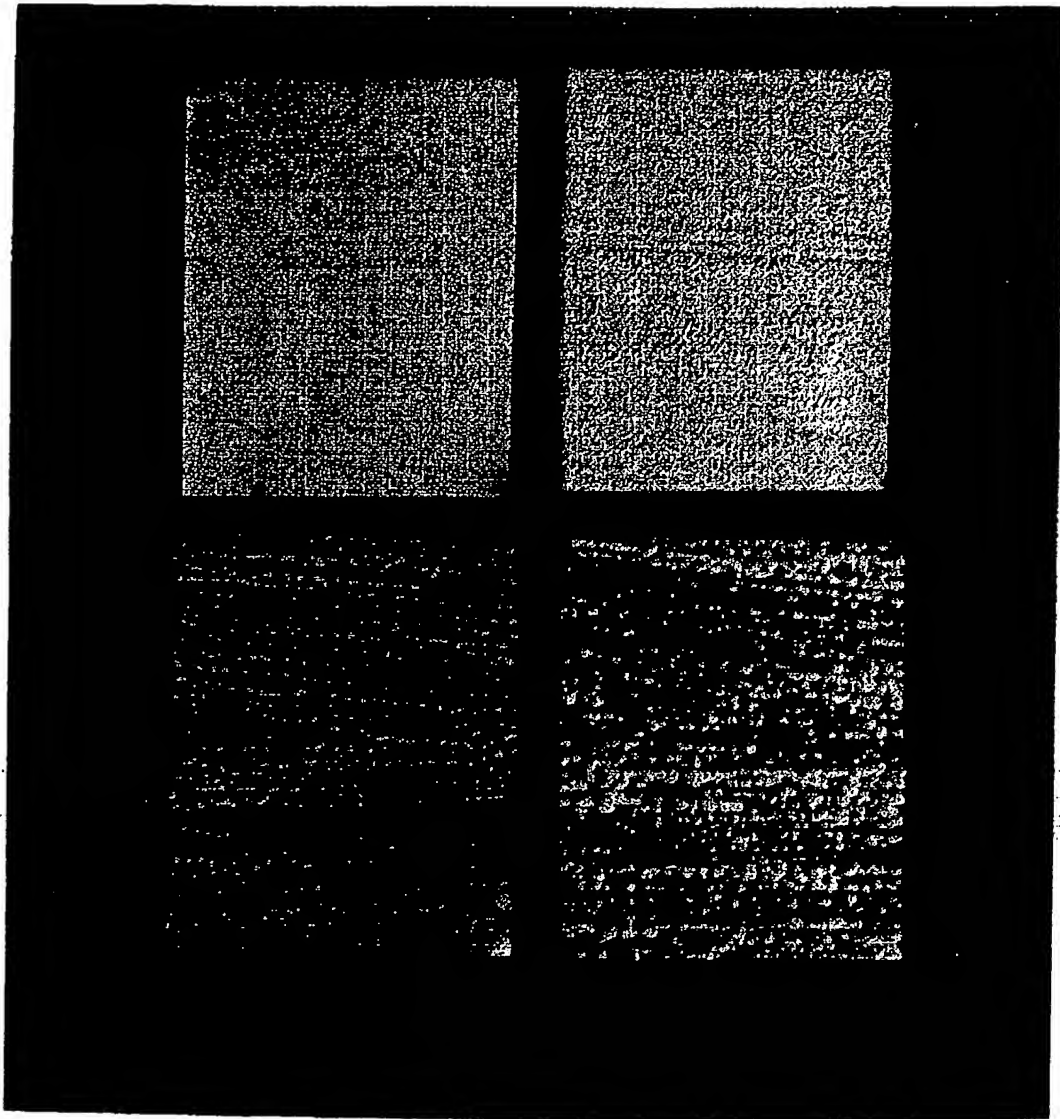
第14図



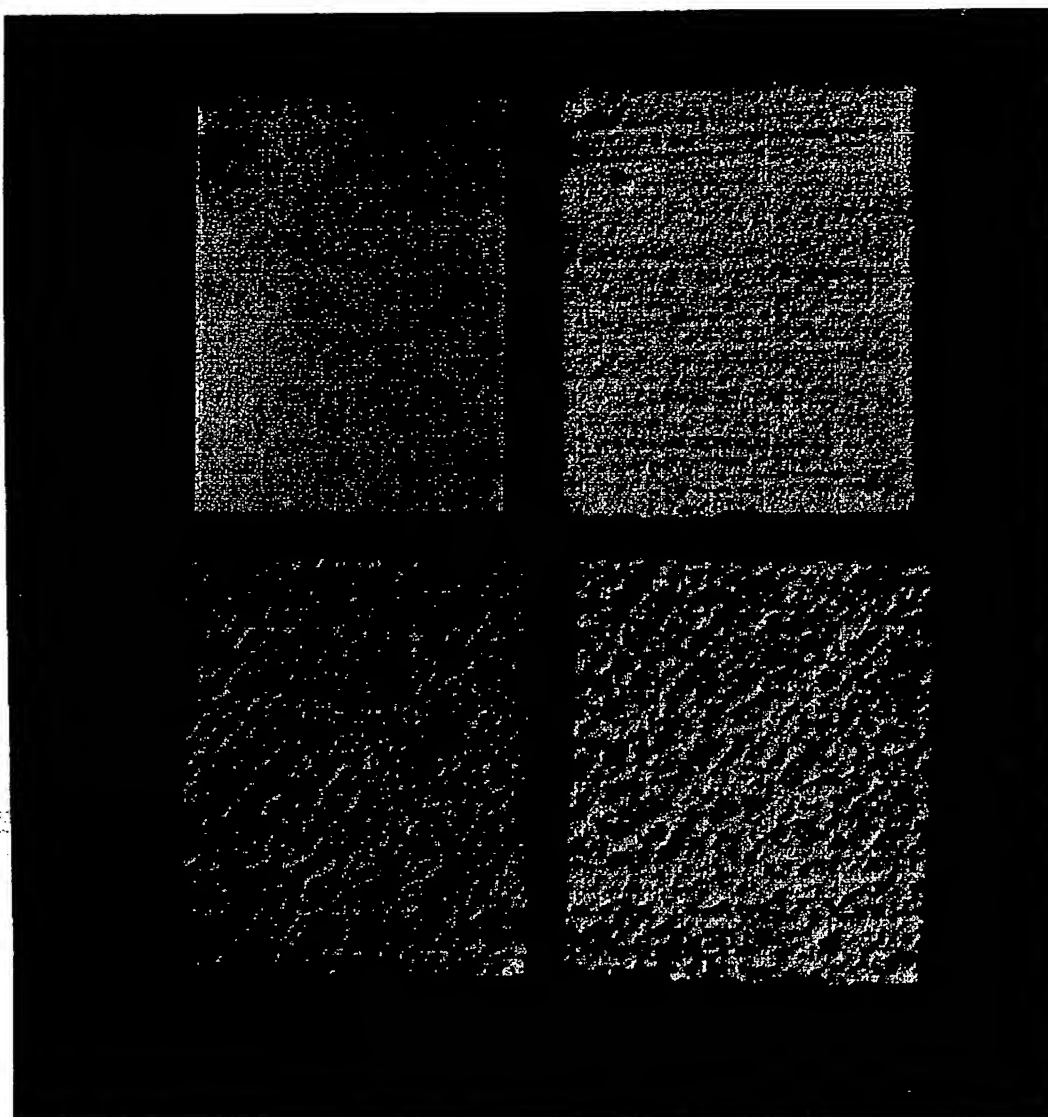
第15図



第 16 図



第 17 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.